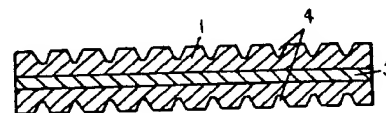


(54) ENCLOSED BATTERY

- (11) 5-41211 (A) (43) 19.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-193909 (22) 2.8.1991
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) HITOSHI MIKURIYA(3)
 (51) Int. Cl⁵. H01M4/24

PURPOSE: To allow no chance of active material falling-out or crack occurrence during the winding work of plates by providing stripe like grooves, which facilitate their winding, at least on one face of both of positive/negative plates or a negative plate in an enclosed battery provided with a group of spiral plates.

CONSTITUTION: Stripe like grooves 4 are provided along a plate width direction, on one face of a belt like negative plate or both of positive/negative plates, desirably on the faces to be outside when the plates are wound. Owing to the grooves 4, it allows no chance of falling-out or crack occurrence of applied active material on core material 3 during the winding work of the plates, and it is possible to lengthen life and to increase capacity.

**(54) NICKEL HYDROXIDE ACTIVE MATERIAL AND POSITIVE NICKEL ELECTRODE AND ALKALINE STORAGE BATTERY USING SAME**

- (11) 5-41212 (A) (43) 19.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-194923 (22) 8.7.1991
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) MUNEHISA IKOMA(5)
 (51) Int. Cl⁵. H01M4/52, H01M10/30

PURPOSE: To improve active material utilization factor of nickel hydroxide powder in the early stage of charge and discharge, and improve self charge and discharge characteristic, cycle life performance at a low temperature, and the like by forming nickel hydroxide powder into the form of balls, and further containing at least one kind out of a group composed of Cd, Ca, Zn, Mg, Fe, Co, and Mn in the nickel hydroxide powder.

CONSTITUTION: Nickel hydroxide active material powder is in the form of balls, contains 1-7 percentage by weight of at least one kind out of a group composed of Cd, Ca, Zn, Mg, Fe, Co, and Mn, and constitutes particles which are aggregate of a large number of 0.1 μ m or less of primary particles. And 20-70 % of the total space volume is the space volume having 30 Å or more of pore radius.

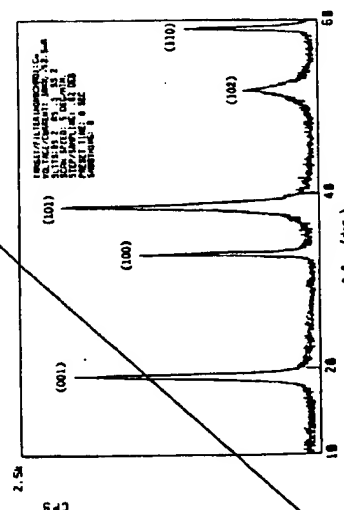
BEST AVAILABLE COPY

(54) UNSINTERING TYPE POSITIVE NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

- (11) 5-41213 (A) (43) 19.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-196588 (22) 6.8.1991
 (71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) MASAYUKI TERASAKA(2)
 (51) Int. Cl⁵. H01M4/52, H01M4/32

PURPOSE: To suppress expansion of a plate having high energy density by using nickel hydroxide powder, whose crystallite in the vertical direction to the 101 face by X-ray diffraction has a size of 8 Å to 125 Å while having a spherical or similar shape, as a main active material.

CONSTITUTION: In an unsintering type positive nickel electrode for an alkaline storage battery, nickel hydroxide powder having a crystallite in the vertical direction to the 101 face by X-ray diffraction having a size 80 Å to 125 Å while being in a spherical shape or in a similar shape thereto is used as a main active material. That is, firstly nickel hydroxide powder, whose crystallite in the vertical, direction to the 101 face has a size 80 Å to 125 Å while having a spherical or similar shape is manufactured by mixing a dilute hydroxide sodium water solution and a dilute ammonia water solution with a dilute sulfuric acid nickel water solution at various concentration and mixing speeds. Then, the unsintering type nickel hydroxide positive electrode having high energy density and yet an expansion suppressing effect can be obtained by using such nickel hydroxide powder.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-41211

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-193909

(22)出願日 平成3年(1991)8月2日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 三栗谷 仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 青木 護

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 増井 基秀

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

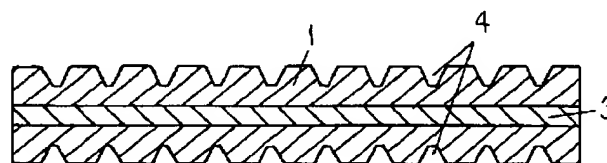
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密閉電池

(57)【要約】

【目的】 渦巻状の極板群を備える密閉電池において、正・負の両電極板あるいは負極板の少なくとも片面に巻回を容易にする筋状凹部を設けて巻回時の活物質の脱落やクラックの発生をなくする。

【構成】 帯状の負極板または正・負の両極板の一方の面、好ましくは巻回時に外周側となる面に、極板の幅方向に沿って筋状凹部を設ける。この凹部により芯材に塗着した活物質の巻回時での脱落やクラックの発生をなくし、長寿命、高容量化が図れる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】電極板をセパレータを介して渦巻状に巻回した密閉電池であって、負極板もしくは、正極・負極の両電極板の少なくとも一方の全面に極板の幅方向に沿って筋状凹部を設けたことを特徴とする密閉電池。

【請求項2】セパレータが $9\mu\text{m}$ 以下の平均繊維径をもち、 0.20mm 以下の厚みの織布または不織布であることを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項3】セパレータが $50\mu\text{m}$ 以下の平均孔径をもち、かつ 0.15mm 以下の厚みの多孔質構造を有する有機高分子膜であることを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項4】筋状凹部の形状が、電極板の厚みの中心側の幅が $0.01\sim 0.5\text{mm}$ 、電極板の表面側の幅が $0.1\sim 3\text{mm}$ の台形かまたは短半径が $0.05\sim 1.5\text{mm}$ の半円形であることを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項5】筋状凹部の相互の間隔が $0.1\sim 1.0\text{mm}$ であることを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項6】筋状凹部の深さが電極板の厚みの $1/25\sim 1/3$ であることを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電極板をセパレータを介して渦巻状に巻回した密閉電池に関し、特にその極板の形態の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクスの進歩につれて、各種電子機器の主電源およびバックアップ用電源として、数多くの種類の電池系、形状および寸法をもった電池が開発、実用化されている。

【0003】特に小型密閉電池においては、カメラ一体型VTRやブック型・ノート型・パーム型パーソナルコンピュータに代表される携帯用小型電気・電子機器の電源に使用され、急速に需要が拡大しており、高信頼性、高容量が望まれているのが現状である。

【0004】それに伴い、これらの電池を構成するセパレータはより繊維径を細くし、電解液の保液性をあげて電池寿命の向上を図ると共に、厚みを薄くすることで正極・負極の活物質をより多く充填させ高容量化を図る傾向にある。しかし、これらのセパレータは角型電池や偏平型電池等のように極板の巻回を必要とせず、極板間にセパレータを挟み込むような電池系にしか用いられていないのが一般である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】密閉電池において、高信頼性、高容量化を図るため、電極板を繊維径が細く、かつ厚みの薄い織布や不織布または多孔質構造を有する有機高分子膜のセパレータを介して渦巻状に巻回した場

合、角張って巻かれた極板によりセパレータは過剰に引っ張られる。さらに、これらのセパレータは比較的強度が弱いために巻回時にセパレータが切れてしまうという課題がある。また通常、電極板は芯材3を中心にしてその上下両面に活物質1、2を塗着した図3の構成をとるが、巻回時に巻回軸芯側である電極板の内周側は圧縮され、反対に外周側は伸長されるため、特に、外周側において電極板のクラックが発生し、そのクラックが比較的強度の弱いセパレータを貫通するため、リーク不良（短絡）を生じるという課題がある。

【0006】一方電池の高容量化を目的に、電池ケースの一定容積内に正極・負極活物質をより多く充填するため、セパレータの厚みを薄くした場合、上記と同様の課題が発生する。さらに正極板、負極板を厚くすると電池ケースに挿入できない場合があり、厚くすることにも限界がある。

【0007】特開昭54-106831号公報ではカドミウムを主体とした負極合剤を芯材に塗着し、表面に筋状凹部を形成した未化板において、その周縁部の一部に幅が極板全幅の $1/30\sim 1/6$ であり、かつ厚さが未加圧部の厚さの $1/2\sim 1/3$ であるプレス部を設けた後、化成処理をする方法が提案されている。しかしこの例では電極板周縁部の筋状凹部がプレスによりつぶれるため、巻回時プレス部分にクラックが発生し、そのクラックのエッジやバリがセパレータを貫通するため、リーク不良（短絡）が発生する。またそのクラックのエッジやバリがセパレータを貫通せずに食い込んでいた場合、負極板がカドミウムを主体とするアルカリ蓄電池であるならば、充放電サイクルを繰り返すことにより、その部分からカドミウムのデンドライトが発生し、ついにはリークし寿命低下の要因となり、前記課題を解決できない。

【0008】また、特開昭58-242467号公報ではニッケル金属のスポンジ状多孔体に水酸化ニッケルを主とする活物質を充填した正極板において、V字状の溝を設ける方法が提案されている。しかし負極板には筋状凹部がなく、繊維径の細い、または厚みの薄いセパレータと組み合わせて巻回した場合、スポンジ状多孔体ニッケル金属を基体とする正極板は、筋状凹部のない負極板の巻回状態に支配されるため、角張って巻かれた極板によりセパレータが過剰に引っ張られて切れる欠点がある。

【0009】また、負極板が角張って巻かれている部分とセパレータを介して対向している正極板も同様に角張って巻かれており、その部分におけるV字状の溝の表面に近い部分はスポンジ状多孔体のニッケル金属が露出している場合が多く、それがセパレータを貫通してリーク不良となる課題がある。さらに、正極板の凹部（溝）の先端部がV字状で鋭角であるとき、巻回時にその部分のスポンジ状多孔体ニッケル金属が切れて広がるので活物

3

質が脱落するという課題もある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための本発明における密閉電池は、繊維径が細く、および／または厚みの薄いセパレータと組み合わせて渦巻状に巻回した電極板において、負極板もしくは、正極・負極の両電極板の少なくとも一方の全面に筋状凹部を設けたものであり、ここで凹部の断面形状は台形もしくは半だ円形としたものである。

【0011】

【作用】本発明における筋状凹部を設けた電極板をセパレータを介して渦巻状に巻回した場合、セパレータが繊維径の細い、または厚みの薄いもので、電極板がスポンジ状多孔体等を基体とする極板でも、負極板の巻回状態に支配されることなく、極板が筋目に沿ってより真円に近く巻かれるため、セパレータの切れは見られない。また極板にクラックの発生がなく、スポンジ状多孔体であるニッケル金属等の露出もないので、セパレータへの貫通は見られない。また凹部の先端部が鋭角でない台形もしくは半だ円形であるため、巻回時にその部分のスポンジ状多孔体であるニッケル金属や活物質そのものが切れて広がらないので、活物質の脱落は見られない。さらに、巻きの形状がより真円に近づくため、電池ケースの内径に対し、電極板とセパレータからなる群構成物の外径に余裕があるので、電極板の厚みを厚くして容量アップを図ることができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面に基づいて説明する。

【0013】（実施例1）多孔度96%、平均孔径150 μ m、高さ1.2mmのスポンジ状ニッケル金属基体を芯材3として用意する。一方水酸化ニッケル85重量部、カーボニルコバルト7重量部、カーボニルニッケル8重量部を加えて十分混合し、これを2%濃度のカルボキシメチルセルローズ水溶液でペースト状の正極合剤に調整して基体に充填し、これを半乾燥状態で加圧して厚さを0.77mmに調整後、3%濃度のフッ素樹脂水性ディスパージョンを含浸し、90℃で2時間乾燥させて正極板とした。この正極板の筋状凹部4の断面形状は、上底（正極板の厚みの中心側）が0.1mm、下底（正極板の表面側）が0.5mmの図1に示すような台形で、凹部相互の間隔および深さはそれぞれ2mm、0.1mmとした。この正極板はロールプレス機表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、両面にプレスすることにより得た。負極板は公知のペースト式カドミウム極とし、その厚みは0.72mm、筋状凹部4の断面形状は短半径が0.25mmの図2に示すような半だ円形で、凹部相互の間隔および深さはそれぞれ2mm、0.1mmとし、正極板と同様の方法により筋状凹部を得た。これらの極板を材質が6-ナイロン、平均繊維径が1 μ m、厚みが0.16mmの不織布

(3)

4

のセパレータを介して渦巻状に巻回し、これに比重1.30の水酸化カリウム水溶液を電解液として用いて、Aサイズの密閉電池を構成した。

【0014】（実施例2）焼結式の水酸化ニッケル正極で筋状凹部は設けず、厚みを0.70mmとした。負極は実施例1と同材質で、厚みは0.65mmで、筋状凹部の断面形状は、上底（負極板の厚みの中心側）が0.03mm、下底（負極板の表面側）が0.3mmの台形で、凹部相互の間隔および深さはそれぞれ1mm、0.2mmとし

た。この負極板はロールプレス機の表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、巻回時の外周部全面にプレスすることにより得た。これらの極板を材質がポリプロピレン、平均孔径が30 μ m、厚みが0.10mmの多孔質構造の高分子膜よりなるセパレータを介して渦巻状に巻回し、これに比重1.30の水酸化カリウム水溶液を電解液として用いて、Aサイズの密閉電池を構成した。

【0015】比較例として実施例1と構成は同様であるが、正極板・負極板共に筋状凹部はなく、図3に示した構造でその厚みがそれぞれ0.70mm、0.65mmの極板を用いて電池を構成した。実施例1、実施例2および比較例共にそれぞれの正極・負極の充填密度と電解液量は同一である。

【0016】実施例1、実施例2共に負極板がより真円に巻かれているので、正極板も負極板の巻回状態に支配されることなく、より真円に巻かれている。この事によりセパレータの切れや電極板のクラックの発生は見られなかった。以下筋状凹部について詳細に報告する。

【0017】筋状凹部の断面形状については三角形等は溝の先端部がV字状であるため、巻回時に先端部が切れて広がり活物質が脱落する。従って台形または半だ円形が良い。台形の場合上底（電極板の中心側）の幅が0.01mm未満の場合、巻回時にその部分が切れて広がり活物質が脱落する欠点があり、0.5mmを超える場合はプレス時に溝と溝の間が膨れ、その部分が脆くなって活物質が脱落するため、0.01~0.5mmが良い。また、下底（電極板の表面側）の幅が3mmを超えた場合も、プレス時に溝と溝の間が膨れ、その部分が脆くなり活物質が脱落するので、3mm以下が良く、特に0.1~3mmが好ましい。溝が半だ円形の場合は短い方の半径が1.5mmを超えた場合、台形と同じくプレス時に溝と溝の間が膨れ、その部分が脆くなって活物質が脱落するので、半径は3mm以下が良く、特に0.05~1.5mmが好ましい。溝形状が台形、半だ円形の場合を実施例1および実施例2に示す。

【0018】筋状凹部の相互の間隔については、0.1mm未満の場合、電極板の表面から活物質が脱落する欠点があり、また10mmを超えた場合、巻回時に電極板の溝と溝との間でクラックが発生するため、溝間隔は0.1~10mmが良く、特に0.5~8mmが好ましい。溝間隔が1mm、2mmの場合をそれぞれ実施例2、実施例1に示

した。

【0019】筋状凹部の深さについては、電極板厚みの1/25未満の場合、凹部の深さが浅く、巻回時に電極板のクラックが発生する欠点があり、1/3を超えた場合、電極板の表面から活物質が脱落するため、凹部の深さは電極板厚みの1/25～1/3が良く、特に1/20～1/3が好ましい。凹部の深さが電極板の厚みの約1/7、約1/3の場合をそれぞれ実施例1、実施例2に示した。

【0020】筋状凹部は負極板もしくは、正極・負極の両電極板の少なくとも一方の全面に設けるのが良いが、一方の面に凹部を設ける場合は、巻回時に外周部となる面に設けることが好ましい。また、凹部は巻回方向に対して垂直方向、すなわち極板の幅方向に沿って設けるのが好ましく、より真円に巻くことができる。

【0021】これら凹部の形状、間隔、深さは、二液性*

項 目		実施例1	実施例2	比較例
正 極 板	凹部の間隔 (mm)	2	—	—
	凹部の深さ (mm)	0.1	—	—
	凹部の断面形状	台 形	—	—
	厚 み (mm)	0.77	0.70	0.70
負 極 板	凹部の間隔 (mm)	2	1	—
	凹部の深さ (mm)	0.1	0.2	—
	凹部の断面形状	半だ円形	台 形	—
	厚 み (mm)	0.72	0.65	0.65
セパレータ	厚 み (mm)	0.05	0.10	0.20
電 池 特 性	リーク不良 (%)	0	0	0.13
	寿 命 (—)	148	155	100
	容 量 (—)	120	100	100

【0025】(表1)から明らかなように、繊維径の細いまたは厚みの薄いセパレータと組み合わせても、負極板もしくは、正極・負極の両電極板の少なくとも一方の全面に筋状凹部を設けることにより、前述したようにセパレータの切れもなく、リーク不良は皆無となり、かつ

【0026】

【発明の効果】以上、詳述したように本発明によれば、繊維径の細いまたは厚みの薄いセパレータと筋状凹部を表面に設けた電極板と組み合わせることにより、高信頼性で高容量の密閉電池を提供することが可能になった。なお上記ではアルカリ蓄電池についてだけ説明したが、

*硬化樹脂により固めた後、裁断機により裁断し、その断面を顕微鏡で100倍に撮り、測定点20箇所の平均を求めた。

【0022】セパレータの孔径および繊維径はその表面を走査型電子顕微鏡で200倍に撮り、測定点50箇所の平均を求め、膜厚はダイヤルシクネスゲージ(測定圧1.4N)にて測定した。また寿命評価は、1C(電池の公称容量を表す数値)電流での充放電を繰り返し、初期容量の60%になるときのサイクル数をみた。

【0023】電極板の筋状凹部の形状、間隔、深さとリーク不良、寿命、標準容量の関係を(表1)に示す。なお寿命、容量については比較例を100としてその指数で示した。

【0024】

【表1】

電極板を渦巻状に巻回した密閉電池であれば、電池系に制限されるものではない。例えば、ニッケル水素二次電池やリチウム二次電池にも筋状凹部の間隔、深さ、形状やセパレータを吟味すれば、充分適用可能であることはいうまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるアルカリ蓄電池の負極板の一例を示す断面図

【図2】本発明によるアルカリ蓄電池の正極板の一例を示す断面図

【図3】従来のアルカリ蓄電池の負極板の一例を示す断面図

【符号の説明】

1 正極合剤

2 負極合剤

3 芯材

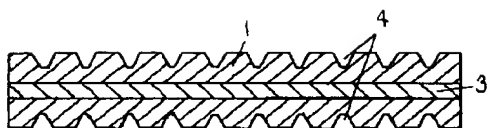
7

(5)

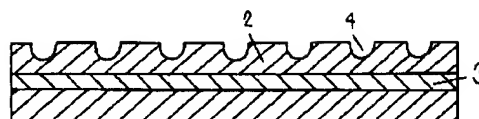
8

4 筋状凹部

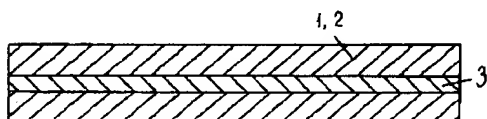
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 海谷 英男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

BEST AVAILABLE COPY